

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180288

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

C25D 9/02

C25D 17/10

C25D 17/12

(21)Application number : 2000-386998

(71)Applicant : PERMELEC ELECTRODE LTD
RIKOGAKU SHINKOKAI

(22)Date of filing : 20.12.2000

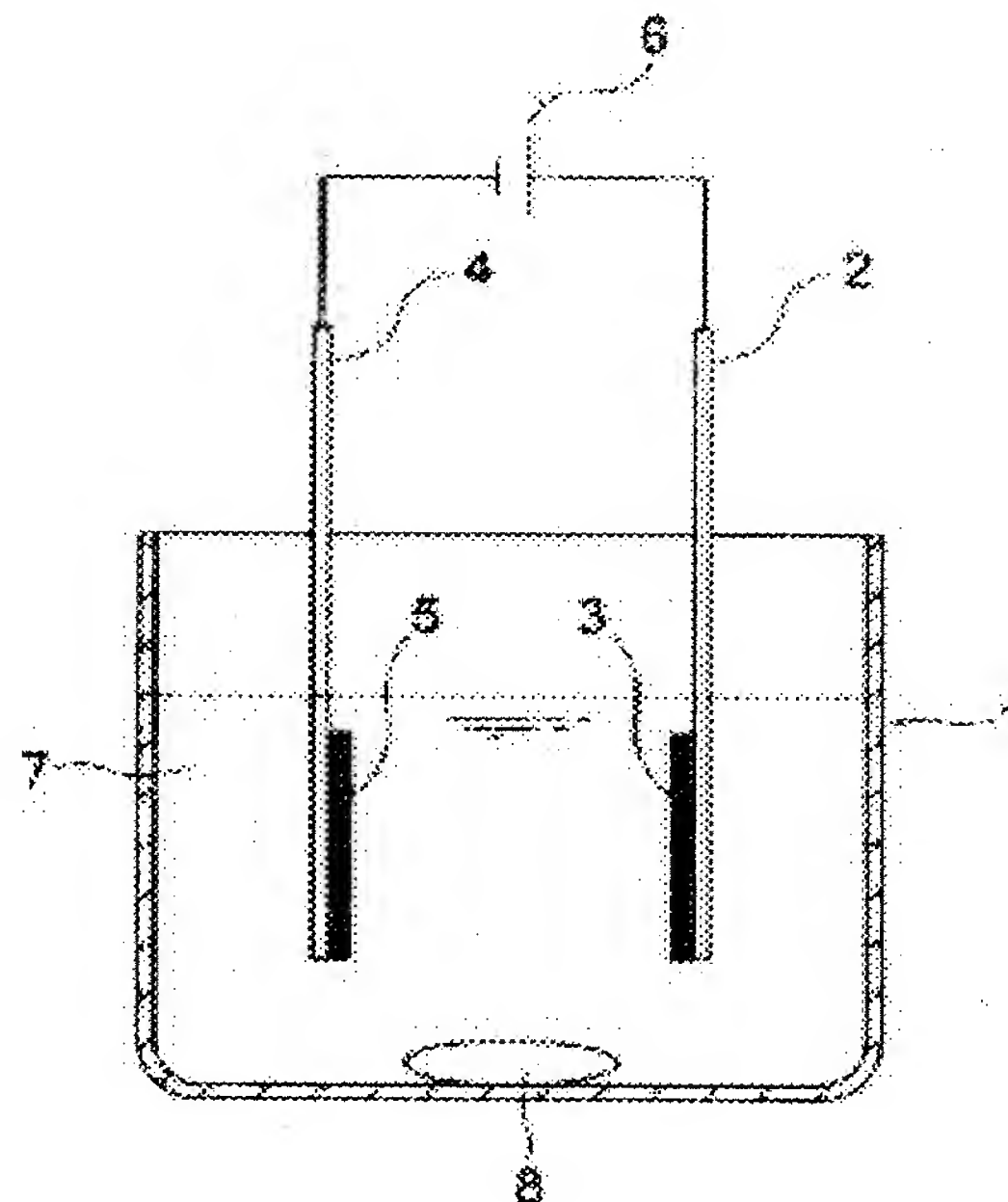
(72)Inventor : FUCHIGAMI TOSHIO
MOMOTA KUNITAKA
NARA MIWAKO
NISHIKI YOSHINORI
FURUTA TSUNETO

(54) ELECTROLYTIC MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC COMPOUND AND ELECTROLYTIC MANUFACTURING ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode with which an electrolytic synthesis of an organic sulfur compound can be effected with more inexpensive electrode while the electrolytic synthesis efficiency of the organic sulfur compound by a noble metal electrode is maintained nearly equal.

SOLUTION: The electrolytic synthesis of an organic sulfur compound is effected by using an electrolytic cell body 1 having an anode 3 or cathode 5 deposited with conductive diamond on its surface. According to this electrolytic synthesis, the electrolytic efficiency nearly equal to that of the noble metal electrode is obtained by the diamond electrode which is more inexpensive than the noble metal electrode.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180288

(P2002-180288A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 5 D 9/02		C 2 5 D 9/02	
17/10	1 0 1	17/10	1 0 1 Z
17/12		17/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-386998(P2000-386998)

(22) 出願日 平成12年12月20日 (2000. 12. 20)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年9月5日
社団法人電気化学会発行の「2000年電気化学秋季大会
講演要旨集」に発表

(71) 出願人 390014579

ペルメレック電極株式会社

神奈川県藤沢市遠藤2023番15

(71) 出願人 899000013

財団法人 理工学振興会

東京都目黒区大岡山2-12-1

(72) 発明者 淵上 壽雄

神奈川県川崎市麻生区白山4-5-2-
808

(74) 代理人 100086726

弁理士 森 浩之

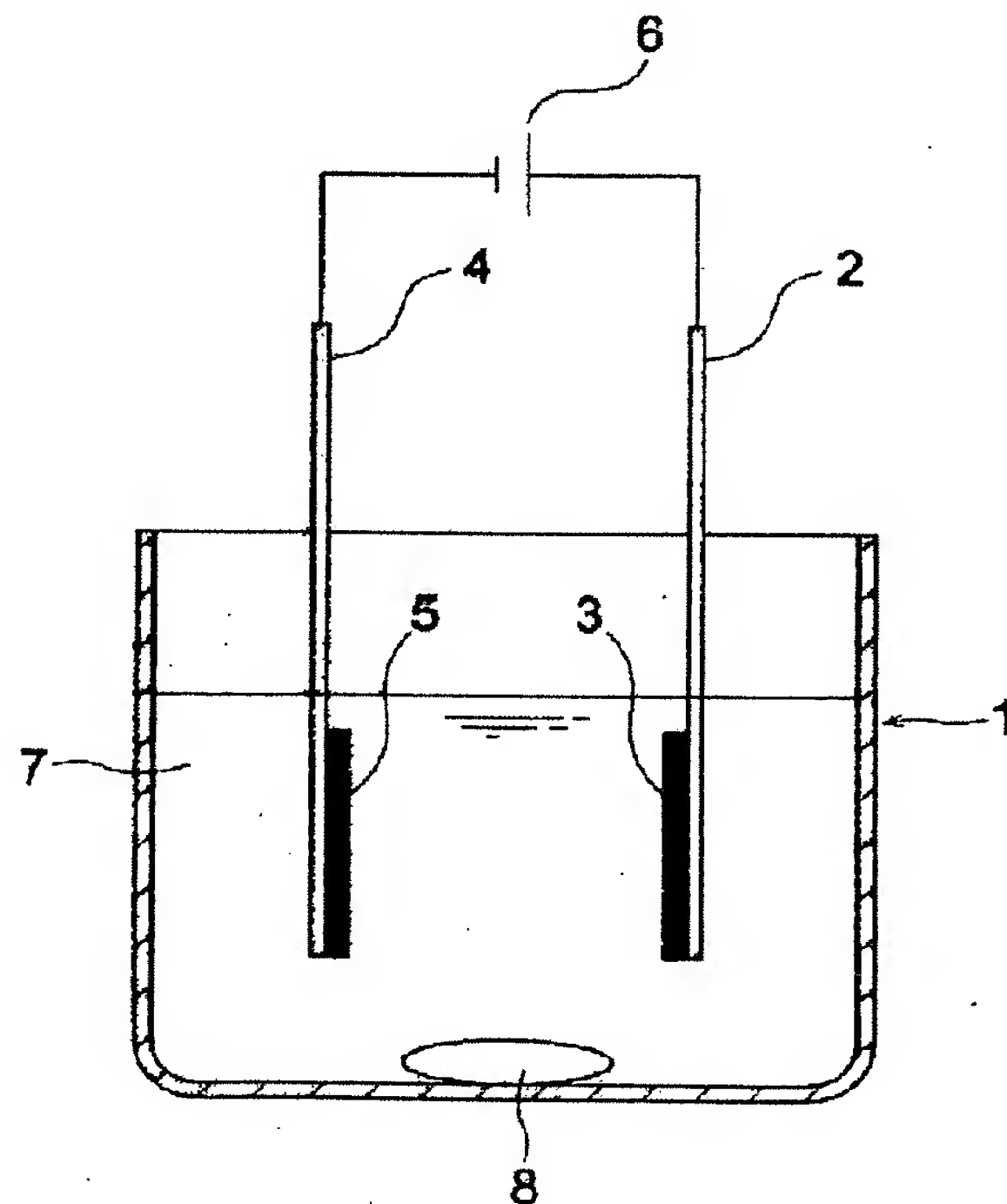
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機化合物の電解製造方法及び電解製造用電極

(57) 【要約】

【課題】 有機硫黄化合物の電解合成は貴金属電極を使用して行われているが、該貴金属電極が高価であり、コスト面から満足できる方法ではなかった。本発明は貴金属電極による有機硫黄化合物の電解合成効率をほぼ同等に維持したまま、より安価な電極により有機硫黄化合物の電解合成を行える電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 その表面に導電性ダイヤモンドを担持した陽極3又は陰極5を有する電解槽本体1を使用して有機硫黄化合物の電解合成を行う。この電解合成によると貴金属電極より安価なダイヤモンド電極により該貴金属電極とほぼ同等の電解効率を得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含む電解用電極を使用して有機化合物を電解製造する方法において、製造する有機化合物が有機硫黄化合物であることを特徴とする有機化合物の電解製造方法。

【請求項 2】 電解反応が、フッ素化、メトキシ化又はアセトキシ化である請求項 1 に記載の電解製造方法。

【請求項 3】 電解反応の原料が、 α -フェニルチオ酢酸エチル、オキシインドール誘導体、ベンゾチアゾリルスルフィド類、及びエバンスの不斉補助基を有するスルフィド類から成る群から選択される有機化合物である請求項 1 に記載の電解製造方法。

【請求項 4】 少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含むことを特徴とする有機硫黄化合物の電解製造用電極。

【請求項 5】 三次元電極として使用される請求項 4 に記載の有機硫黄化合物の電解製造用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機硫黄化合物を効率良く製造するための方法、及び該方法に使用できる電解製造用電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 電解法はクリーンな電気エネルギーを利用して、反応試薬を用いずに化学を行うことができる化学合成手段のひとつであり、電流密度により反応速度を制御でき、また電位を規制することで生成物を選択できる特徴を有している。有機化合物の電解合成の分野では、安定で反応を促進する非水溶媒を利用することにより、多くの有機化合物の酸化還元プロセスが実用化されている。電解法は電極表面での不均一相反応であるため大量生産には不向きであるが、選択的な合成が可能であるため、付加価値の大きい物質を新規な電解合成系で製造することが検討されている。含フッ素有機硫黄化合物は、医薬や農薬として重要な化学合成品であり、所望の効果をを得るために、多種多様な分子構造を有する化合物が開発されている。含フッ素化合物の分子構造を選択的に変換したり、有機化合物を選択的にフッ素化して所望の含フッ素有機硫黄化合物を得るために電解法が有用であることが知られている。

【0003】 酸化を行う電極である陽極としては、一般に酸化鉛、酸化錫、白金、DSA、黒鉛、アモルファスカーボン (grassy carbon: GC) 等が使用され、還元を行う電極である陰極としては、一般に鉛、鉄、白金、チタン、カーボン等が使用される。電極基体として使用しう材料は、寿命の長期化を達成しかつ処理表面の汚染を防止するために耐食性を有することが好ましく、電極への給電のための給電体は陽極用としてはチタン等の弁金属又はその合金の使用が望ましく、陽極触媒としては白金やイリジウム等の貴金属及びそれらの酸化物の使

用が望ましい。しかしながらこれらの高価な材料を使用しても、通電を行うと電流密度や通電時間に応じて材料が消耗し、電解液中に溶出することが知られており、より耐食性の優れた電極が望まれている。特に有機系の電解液中で耐性のある電極材料が少なく、通常は炭素系材料が使用されるが、消耗が激しく安定な操業が困難であった。白金などの貴金属は比較的安定であるが、収率及び選択性の面で不十分で、更に高価であることが実用化の障害となっている。

【0004】 ダイヤモンドは、熱伝導性、光学的透過性、高温かつ酸化に対する耐久性に優れており、特にドーピングにより電気伝導性の制御も可能であることから、半導体デバイス、エネルギー変換素子等として有望視されている。電気化学用電極としては、Swainらはダイヤモンドの酸性電解液中での安定性を報告し [Journal of Electrochemical Society, Vol. 141, p. 3382 (1994)]、他のカーボン材料に比較して遥かに優れていることを示唆した。米国特許第 5,399,247 号明細書は、ダイヤモンドを陽極材料に用いて有機廃水が分解できることを示唆している。Foti は、有機物の電解酸化分解において白金と異なる分解機構により有機物の二酸化炭素への分解が促進されることを報告している [Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 2, p. 228-230 (1999)]。更に安藤が有機化合物の電解合成について報告し [Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 2, p. 382-384 (1999)]、フッ素化用電極としてダイヤモンド電極が有効であることを指摘したが、収率などの詳細な検討は行われていない。

【0005】 高電流密度及び高電位領域での工業的な利用に関する報告は十分ではないが、最近になってダイヤモンド電極は水の分解反応に対して不活性であり、酸化反応以外では酸素やオゾンの生成に利用できることが報告されている [Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 36, L260, (1997)]。従って反応物質である有機化合物が電位的に酸化還元が進行しうる範囲であれば、それらの電解反応が優先し、水系においても有機化合物の電解が容易に進行する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 有機化合物の一種である有機硫黄化合物も電解合成の望ましい対象であり、従来からフッ素化反応等が電解合成反応として行われている。しかしながらこの電解反応には白金電極や炭素電極等が使用され、白金電極は高価で経済的に問題があり、炭素電極は安価であるが消耗しやすく十分に寿命を有しえないという欠点がある。本発明は、従来の有機硫黄化合物の電解製造におけるコスト面と操業上の効率面が両立し得ない問題点を解消し、貴金属電極を使用するのとはほぼ同等の収率及び選択率で有機硫黄化合物を電解製造できる比較的安価な電極及び電極を使用する有機硫黄化合物の電解製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含む電解用電極を使用して有機化合物を電解製造する方法において、製造する有機化合物が有機硫黄化合物であることを特徴とする有機化合物の電解製造方法、及び少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含むことを特徴とする有機硫黄化合物の電解製造用電極である。

【0008】以下本発明を詳細に説明する。本発明は、有機硫黄化合物の電解合成用の電極として導電性ダイヤモンド電極を使用することを特徴とする。このダイヤモンド電極は特に反応選択性に顕著な改良が見られ、比較的高収率で目的の有機硫黄化合物を合成できる。その理由は明確になっていないが、有機硫黄化合物のダイヤモンド電極上への吸着挙動が白金やGCと異なるからであると推察できる。本発明の原料となる有機硫黄化合物は特に限定されず、チオール類、チオエーテル類、チオエステル類、スルフィド類等の各種硫黄化合物が含まれる。電解反応の種類も特に限定されず、得ようとする有機硫黄化合物の化学構造や用途等を考慮して、原料となる有機硫黄化合物の化学構造や電解反応の種類を選択する。反応の種類としては、ハロゲン化、アルコキシ化、カルボキシル化、エステル化、水素添加、脱水素化などが含まれる。

【0009】使用する導電性ダイヤモンド電極は、金属などの給電体上に形成することが望ましい。ダイヤモンド電極は、熱フィラメント法、CVD法、マイクロ波プラズマCVD法、プラズマアークジェット法及びPVD法等により形成できる。ダイヤモンドの合成法によっては一部が非ダイヤモンド成分を生成し、ダイヤモンド成分中に含有されることがある。これら非ダイヤモンド成分等の耐食性のない炭素成分は電解液中に溶解して消耗するため実用的な影響は小さいが、使用前に酸洗浄などにより除去しておくことが望ましい。

【0010】代表的なダイヤモンド電極製造方法である熱フィラメント法について説明する。炭素源となるアルコール等の有機化合物を水素ガス等の還元雰囲気中に保ち、フィラメントを炭素ラジカルが生成する温度1800—2400℃に加熱する。そして前記雰囲気内に、ダイヤモンドが析出する温度領域（750—950℃）になるように給電体や電極基体を配置する。このときの原料有機硫黄化合物の望ましい水素に対する濃度は0.1—10容量%、供給速度は反応容器のサイズにも依るが0.01—10リットル/分、圧力が15—760mmHgであることが好ましい。前記電極基体上には通常0.01—1μmの粒径のダイヤモンド微粒子が析出する。このダイヤモンドの層の厚さは操作時間の増減により調節すれば良く、該厚さは電極基体への電解液の浸入を防ぐ目的ために0.1—50μmとすることが好ましく、1—10μmとすることが特に好ましい。

【0011】良好な導電性を得るためには、原子価の異

なる元素を微量添加することが不可欠であり、ホウ素やリンの好ましい含有率は1—100000ppmであり、より好ましい含有率は100—10000ppmである。具体的な化合物としては、毒性の低い酸化ホウ素や五酸化リンなどがある。無定形酸化珪素との複合物質であるDLN (diamond-like nano-composite) なども使用できる。このようにして製造したダイヤモンド粒子は前述の通り基体や給電体上に担持させて通常の電極として使用しても良いが、流動床や固定床で三次元電極として使用すると、反応面積が増大して処理能力が向上する。電解槽材料としては、有機化合物に対する耐久性、安定性の観点から、ガラスライニング材料、カーボン、耐食性の優れたチタン、ステンレス及びPTFE樹脂などが好ましく使用できる。電解条件は、温度が5—40℃、通常の電極を使用する場合の電流密度が0.01—10A/dm²であることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】次に添付図面に基づいて本発明の有機硫黄化合物製造用導電性ダイヤモンド電極を有する電解槽の一実施形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。図1は、本発明の有機化合物の電解製造方法に使用可能な無隔膜型電解槽の概略断面図である。上面が開口する円筒形の電解槽本体1内には、板状の陽極給電体2の下端部の一方面に、ドーパントが添加されたダイヤモンド粒子から成形された陽極3、及び板状の陰極給電体4の下端部の一方面に、白金金属から成る陰極5がそれぞれ互いに離間して吊支され、両給電体2、4の基端同士は電解槽本体1外の電源6を介して接続されている。

【0013】該電解槽本体1内部には少なくとも陽極3及び陰極5が浸漬するように電解液7が満たされ、かつ電解槽本体1の底面上には磁力により回転する攪拌子8が置かれている。このような構成から成る電解槽本体1を使用して、フッ素化、メトキシ化、アセトキシ化等の反応による有機硫黄化合物の電解合成を行うためには、原料である有機硫黄化合物、フッ素源、メトキシ基源、アセトキシ基源としての電解質、溶媒と電解液を前記電解槽本体1に注入し、攪拌子を回転させながら両極間に通電すると、電解液中の原料が陽極又は陰極表面で酸化

的又は還元的に所望の電解反応を受けて所定の有機硫黄化合物が合成される。

【0014】次に本発明に係る有機硫黄化合物の電解製造の実施例及び比較例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0015】実施例1

縦20mm×横20mmのシリコン基板の両面にプラズマCVD法により5μmの厚さになるように導電性ダイヤモンドを析出させて陽極とし、陰極には縦20mm×横20mmの白金板を使用した。これらの電極を使用して、図1に示した無隔膜型電解槽を組み立てた。電解質はフッ素源として

も機能する $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$ を0.17M使用し、溶媒はアセトニトリルとした。基質（原料の有機硫黄化合物）として、鎖状スルフィドである50mMの α -フェニルチオ酢酸エチル $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)$ を用いた。窒素雰囲気下で攪拌し、室温下で定電流電解（電流密度：0.25 A/dm²、2.5 F/モル）を行った。反応終了後に溶媒を減圧濾過し、残留物の分析をNMRを用いて行ったところ、反応生成物としてフッ素が水素と置換した化合物 $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{CHF}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)$ が得られ、収率は32%であった。電解後に電極を観察したが消耗は見られなかった。

【0016】比較例1

陽極を同面積のGCとしたこと以外は実施例1と同様の条件で電解を行ったところ、収率は26%であり、電解後に電極の消耗が観察された。

【0017】実施例2

電解質としてフッ素源としても機能する $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot 4\text{HF}$ を0.1M、基質として複素環状のオキシインドール誘導体である1-フェニル-3-(フェニルチオ)オキシインドールを50mMそれぞれ使用したこと以外は実施例1と同様の無隔膜電解槽を使用した。窒素雰囲気下で攪拌し、室温下で定電流電解（電流密度：0.25 A/dm²、3.5 F/モル）を行った。反応終了後に溶媒を減圧濾過し、残留物の分析をNMRを用いて行ったところ、反応生成物としてフッ素が水素と置換した化合物 [1-フェニル-3-フルオロ-3-(フェニルチオ)オキシインドール] が得られ、収率は66%であった。電解後に電極を観察したが消耗は見られなかった。

【0018】比較例2

陽極を白金としたこと以外は実施例2と同様の条件で電解を行ったところ、収率は67%であった。

【0019】比較例3

陽極をGCとしたこと以外は実施例2と同様の条件で電解を行ったところ、収率は31%であり、電解後に電極の消耗が観察された。

【0020】実施例3

電解質としてフッ素源としても機能する $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot 3\text{HF}$ を0.1M、溶媒としてDME（ジメトキシエタン）、基質として2-ベンゾチアゾリルメチルカルボニルメチルスルフィド15mMをそれぞれ使用したこと以外は実施例1と同様の無隔膜電解槽を使用した。窒素雰囲気下で攪拌し、室温下で定電流電解（電流密度：0.25 A/dm²、3.5 F/モル）を行った。反応終了後に溶媒を減圧濾過し、残留物の分析をNMRを用いて行ったところ、反応生成物としてフッ素が水素と置換した化合物（メチル α -フルオロ- α -(2-ベンゾチアゾリルチオ)アセテート）が得られ、収率は29%であった。

【0021】比較例4

陽極を同面積のGCとしたこと以外は実施例3と同様の条件で電解を行ったところ、収率は23%であり、電解後

に電極の消耗が観察された。

【0022】実施例4

基質として2-ベンゾチアゾリルメチルスルフィドの代わりに5-クロロベンゾチアゾリルメチルカルボニルメチルスルフィドを50mM使用したこと以外は実施例3と同様の無隔膜電解槽を使用して基質の電解フッ素化を行ったところ（電流密度：0.25 A/dm²、2.5 F/モル）、反応生成物としてフッ素が水素と置換した化合物（メチル α -フルオロ- α -[[2-(5-クロロベンゾチアゾリル)チオ]アセテート）が得られ、収率は53%であった。

【0023】比較例5

陽極を同面積のGCとしたこと以外は実施例3と同様の条件で電解を行ったところ、収率は43%であり、電解後に電極の消耗が観察された。

【0024】実施例5

基質として50mMのエバンスの不斉補助基を有するスルフィドである(4S)-3-(2-フェニルチオ-1-オキシエチル)-4-フェニル-2-オキサゾリジン)を使用したこと以外は実施例3と同様の無隔膜電解槽を使用して基質の電解フッ素化を行ったところ（電流密度：0.5 A/dm²、3 F/モル）、反応生成物としてフッ素が水素と置換した化合物(3-(2-フルオロ-2-フェニルチオ-1-オキシエチル)-4-フェニル-2-オキサゾリジン)が得られ、収率は32%であった。不斉合成の度合いを示すジアステレオ過剰率(d.e.)は24%であった。

【0025】比較例6

陽極を同面積の白金としたこと以外は実施例5と同様の条件で電解を行ったところ、収率は50%であり、d.e.は18%であった。

【0026】比較例7

陽極を同面積のGCとしたこと以外は実施例5と同様の条件で電解を行ったところ、収率は30%であり、d.e.は16%であった。

【0027】実施例6

電解質として $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ を0.2M含むメタノール溶媒を、基質として70mMのフェニル2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィドをそれぞれ使用したこと以外は実施例1と同様の無隔膜電解槽を使用して電解メトキシ化を行った。窒素雰囲気下で攪拌し、室温下で定電流電解（電流密度：0.16 A/dm²、5 F/モル）を行った。反応終了後に溶媒を減圧濾過し、残留物の分析をNMRを用いて行ったところ、反応生成物として水素がメトキシ基で置換された化合物（フェニル1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィド）が得られ、収率は68%であった。

【0028】比較例8

陽極を同面積の白金としたこと以外は実施例6と同様の条件で電解を行ったところ、収率は70%であった。

【0029】比較例9

陽極を同面積のGCとしたこと以外は実施例6と同様の条件で電解を行ったところ、収率は34%であった。

【0030】実施例7

電解質として $(C_2H_5)_4NF \cdot 3HF$ を1M、溶媒としてメタノールとアセトンの1:1混合溶媒をそれぞれ使用したこと以外は実施例5と同様の無隔膜電解槽を用い実施例5の基質のメトキシ化を行った（電流密度：0.5A/dm²、3F/モル）ところ、反応生成物としてメトキシ基が水素と置換した化合物（3-（2-メトキシ-2-フェニルチオ-1-オキソエチル）-4-フェニル-2-オキサゾリジン）が得られ、収率は43%であり、d.e.は11%であった。

【0031】比較例10

陽極を同面積の白金としたこと以外は実施例7と同様の条件で電解を行ったところ、収率は78%であったが、d.e.は7%であった。

【0032】実施例8

電解質として酢酸ナトリウム及び過塩素酸ナトリウムを各0.1M、溶媒として酢酸をそれぞれ使用したこと以外は実施例6と同様の無隔膜電解槽を使用して70mMのフェニル-2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィド電解アセトキシ化を行ったところ（電流密度：0.6A/dm²、4.5F/モル）、反応生成物として水素がメトキシ基で置換された化合物（フェニル1-アセトキシ-2, 2, 2-トリフルオロエチルスルフィド）が得られ、収率は45%であった。

【0033】比較例11

陽極を同面積の白金としたこと以外は実施例8と同様の条件で電解を行ったところ、収率は52%であった。

【0034】比較例12

陽極を同面積のGCとしたこと以外は実施例8と同様の条件で電解を行ったところ、収率12%であり、GCに消

耗が観察された。

【0035】

【発明の効果】本発明は、少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含む電解用電極を使用して有機化合物を電解製造する方法において、製造する有機化合物が有機硫黄化合物であることを特徴とする有機化合物の電解製造方法である。本発明方法によると、貴金属電極より安価なダイヤモンド電極を使用して該貴金属電極を使用するのとはほぼ同等の収率及び選択率で有機硫黄化合物を電解製造できる。

【0036】前記電解反応には、 α -フェニルチオ酢酸エチル、オキシインドール誘導体、ベンゾチアゾリルスルフィド類、及びエバンスの不斉補助基を有するスルフィド類等を原料とし、これらの化合物をフッ素化、メトキシ化又はアセトキシ化する反応が含まれる。本発明は、更に少なくともその表面に導電性ダイヤモンドを含むことを特徴とする有機硫黄化合物の電解製造用電極を含み、該電極は基体や給電体にダイヤモンドを担持する通常の電極の他に、流動床や固定床用の三次元電極としても使用でき、この三次元電極の場合は電極面積が増大して反応効率が改良される。

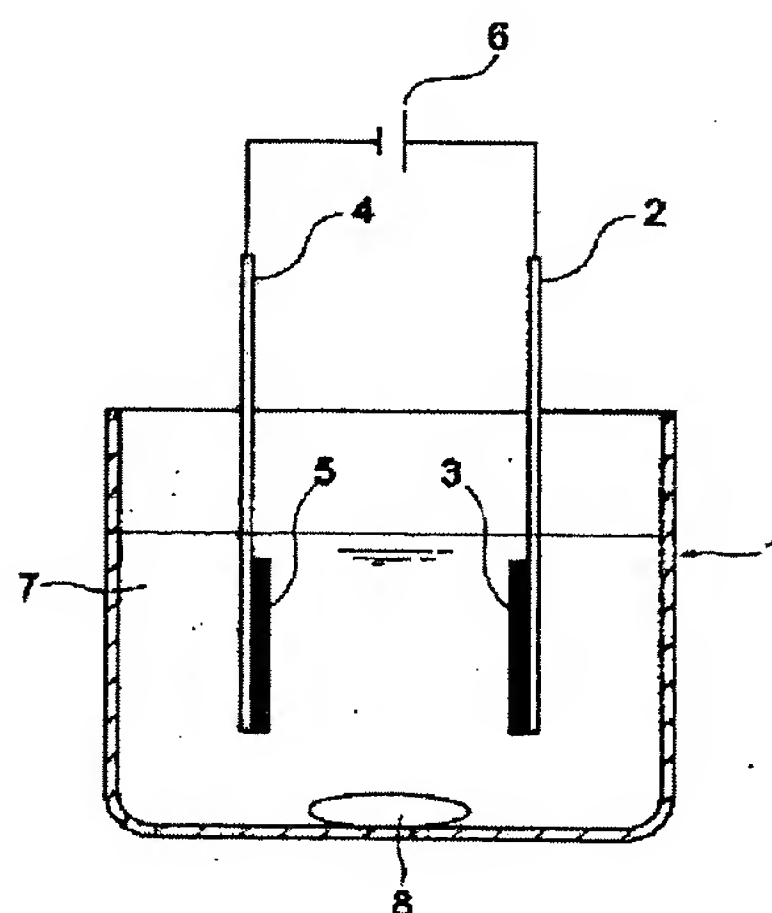
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機化合物の電解製造方法に使用可能な無隔膜型電解槽の概略断面図。

【符号の説明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 電解槽本体 |
| 2 | 陽極給電体 |
| 3 | 陽極 |
| 4 | 陰極給電体 |
| 5 | 陰極 |
| 6 | 電源 |
| 7 | 電解液 |
| 8 | 攪拌子 |

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 百田 邦堯
大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 6 番 10 号
森田化学工業株式会社内

(72) 発明者 奈良 美和子
神奈川県厚木市山際 925 セジュール常盤
202

(72) 発明者 錦 善則
神奈川県藤沢市藤沢 1 丁目 1 番の 23 の 304

(72) 発明者 古田 常人
神奈川県藤沢市遠藤 733-2